

VAPOR ETCHING METHOD AND DEVICE

Patent Number: JP6061199
Publication date: 1994-03-04
Inventor(s): HASEGAWA EIJI
Applicant(s): NEC CORP
Requested Patent: JP6061199
Application Number: JP19920107196 19920427
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/302; H01L21/304
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a device and a method of etching a silicon dioxide film with hydrogen fluoride gas, where an etching process is carried out high in reproducibility preventing the silicon dioxide film from varying in etching characteristics due to dispersion in reaction atmosphere and moisture on the surface of the silicon dioxide film.

CONSTITUTION: A water vapor generating tank is kept at a constant temperature by circulating water controlled in temperature to make water vapor constant in water content. Gas controlled in water content is used, and a gas water content measuring meter 11 is provided to the exhaust vent of an etching chamber 2 to monitor the water content of gas, and an etching process is made to start when water content reaches to a certain degree. By this setup, silicon dioxide films of various histories in various environments can be etched always under a constant condition, so that the etched dioxide films are free from variation in quality throughout batches and excellent in reproducibility and controllability.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-61199

(43) 公開日 平成6年(1994)3月4日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/302

21/304

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P 9277-4M

3 4 1 D 8728-4M

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21) 出願番号 特願平4-107196

(22) 出願日 平成4年(1992)4月27日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 長谷川 英司

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

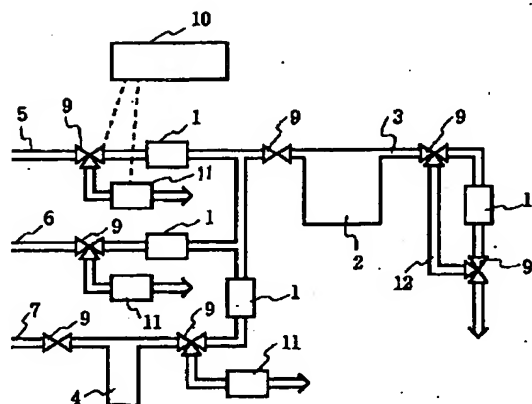
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 気相エッチング方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチングにおいて、反応雰囲気や二酸化珪素膜表面上の水分量のバラツキによってエッチング特性が異なることを防ぎ、良好な再現性を得る。

【構成】 水蒸気生成槽において、温度制御した循環水14で槽内温度を一定にして水蒸気ガスに含まれる水分量を一定にする。こうした水分量を制御したガスを用いて、更にエッチングチャンバー2の排気口にガス中水分測定計11を設置して、水分量をモニターし、一定の水分量に達した時に、エッチングを開始する。これにより、様々な環境下で、様々な履歴を持つ二酸化珪素膜を常に一定状態でエッチング可能であり、バッチ間のバラツキがなくなる等、良好な再現性、制御性が得られる。



- | | |
|---------------|----------------|
| 1: ガス流量制御計 | 7: 窒素ガス(水蒸気ガス) |
| 2: エッチングチャンバー | 9: バルブ |
| 3: 排気口 | 10: コンピュータ |
| 4: 水蒸気生成槽 | 11: 水分測定計 |
| 5: 無水弗化水素ガス | 12: バイパスライン |
| 6: 窒素ガス | |

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチング方法において、雰囲気およびガスの水分量を監視し、それに基づいてエッチング工程を制御することを特徴とする気相エッチング方法。

【請求項2】 弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチング装置において、雰囲気およびガスの水分量を監視する手段を有することを特徴とする気相エッチング装置。

【請求項3】 水蒸気を生成する槽を二重壁構造にして、その間に温度制御した循環水を流すことを特徴とする請求項2に記載の気相エッチング装置。

【請求項4】 水蒸気を生成する槽の出口から出る単管を、室温より低い、温度が既知で一定である物質で冷却することを特徴とする気相エッチング装置。

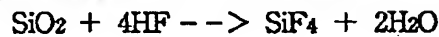
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、弗化水素ガスによる気相エッチング方法および装置に関する。

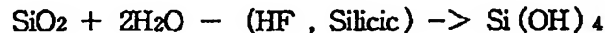
【0002】

【従来の技術】 近年、弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチング技術が注目されている。弗化水素酸水溶液に浸漬させて二酸化珪素膜をエッチングする技術よ*



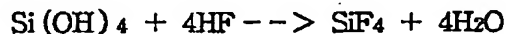
第1式

【0005】



第2式

【0006】



第3式

【0007】 第1式の反応が進み、反応生成物の H_2O がある量に達すると第2式が進行する。つまり、 H_2O の量がエッチングのトリガーになって、それ以降は第2式と第3式の間で反応は進行する。図8に横軸に無水弗化水素ガスを流し始めた時からの時間、縦軸に熱酸化膜のエッチング量を取った時のエッチング特性の例を示すが、第1式の反応はエッチング速度が非常に遅い領域※

※ (A)、第2、3式の反応はエッチング速度が大きい領域(B)に相当する。

【0008】 また、水蒸気ガスを混合させる場合は、以下の式ようになる。この場合も、エッチング対象物である二酸化珪素膜表面に吸着した水分がある量を超えるると反応が急速に進むようになる。

【0009】



第4式

【0010】 以上の反応式から明らかなように、弗化水素ガスと二酸化珪素膜の反応には、 H_2O が大きな役割を果たしている。したがって、水蒸気ガスに含まれている実際の水分量や処理対象である半導体基板上の水分濃度などがエッチング特性を大きく変化させてしまう。

【0011】 しかしながら従来の装置では、水蒸気ガスの生成は、図7に示したように、純水槽4の上部にキャリアガス(例えば窒素ガス)7を通過させることによってなされているが、純水槽4は温度管理されておらず、また圧力制御も行われていないために、キャリアガスの流量とその生成された水蒸気ガスに含まれる水分量は比

2

りも、パーティクルの付着量が少なく、純水リンスによる自然酸化膜の再成長を抑制可能であり、ゲート酸化膜形成や金属配線形成の前処理として有望視されている。従来の弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチング装置は、例えば図7に示すように構成されている。無水弗化水素ガス5と希釈及びキャリア用ガス(例えば窒素ガス)6、そして水蒸気ガス7は各々独立のガス流量制御計1によって制御され、エッチングチャンバー2内に導入される。水蒸気ガスは通常、純水が入った槽4内にキャリアガス(例えば窒素ガス)を通すことによって供給される。各々のガスを直接半導体基板8上に吹き付けることによって、半導体基板8上の二酸化珪素膜をエッチングする。反応生成ガスおよび余剰ガスは排気口3から排気される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来の気相エッチング装置では、半導体基板上に形成された様々な二酸化珪素膜のエッチングの制御性と再現性が非常に悪い。それは、以下に記載するような理由による。供給ガスに水蒸気ガスを使用せず無水弗化水素ガスのみによる二酸化珪素膜のエッチングメカニズムは次のように考えられている。

【0004】

20

40

50

例しないばかりではなく、同じ流量のキャリアガスを流しても、周辺の温度(例えば室内温度)の変化によって水の飽和蒸気圧が変化して、その結果、水蒸気ガスに含まれる水分量が増減してしまう。

【0012】 また、二酸化珪素膜のエッチングは、処理対象である二酸化珪素膜表面及び二酸化珪素膜それ自身の中に含まれている水分量も大きく影響する。半導体基板を大気中に曝すとすぐ容易に表面に水分が吸着する。特に二酸化珪素膜表面はOH基(水酸基)やO(酸素)で終端されているために浸水性を示し、水分が吸着しやすい。現在では、気相エッチング装置に半導体基板をセ

3

ットする際には、必ず一度大気に曝されなければならず、水分吸着は避けられない。同じ手法で形成された二酸化珪素膜の場合でも、気相エッチングを行うまでの時間や保管場所の雰囲気異なれば、エッチング直前の表面の水分量には違いが出てくる。従来の気相エッチングのエッチングシーケンスは通常、チャンパーに半導体基板を導入する際にチャンパーに混入する大気成分を除去する目的のプリバージと実際のエッチング、そして弗化水素ガスをチャンパーから排出するためのポストバージの3段階から構成されているが、それらの制御はすべて時間によって行われている。様々な状態、履歴の二酸化珪素膜によらずプリバージが時間によって決定されていることは、二酸化珪素膜表面の吸着水分量が一定の状態

でエッチングが開始されないことを意味する。
【0013】水蒸気ガスに含まれる水分量が異なったり、二酸化珪素膜表面の吸着水分量が異なったりすると、エッチングのトリガーとなる水分量になるまでの時間が半導体基板間やパッチ間で異なってしまうため、エッチング時間を一定にすると、最終的にエッチングされた二酸化珪素膜厚が大きく異なってしまう。

【0014】このエッチング量の変化による残二酸化珪素膜の膜厚のばらつきは、配線間などの絶縁性の劣化の原因となったり、後工程において形成される膜の平坦性の劣化による上部配線の断線等を引き起こし、最終的なデバイスの信頼性の劣化、製品の歩留まり低下の原因となる。

【0015】本願発明の目的は、上記欠点を除去し、弗化水素ガスによる高再現性で、制御性良いエッチング方法および装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】前述の問題点を解決するために本発明は弗化水素ガスによる二酸化珪素膜の気相エッチングにおいて、水蒸気生成槽の温度制御を行ない、ガス中の水分濃度を測定して、エッチングの開始時点を精密に制御する気相エッチング方法及び装置を提供する。そして、本気相エッチング方法の実現のために、温度制御され一定量の水分量を含む水蒸気を生成する槽と、各供給ガス・排気ガスの水分濃度をすべて独立に測定し、エッチングを制御する水分計を備えた気相エッチング方法および装置を提供する。

【0017】本発明の方法および装置は、従来温度制御されておらず、含まれる水分濃度が一定ではなかった水蒸気生成槽を温度制御してガス水分を一定にするとともに、従来において計測・制御されていなかった供給ガスおよび排気ガスの水分濃度を測定・制御して、エッチング対象物の二酸化珪素膜の表面状態、特に水分吸着状態を一定にすることにより、様々な種類や履歴を持つ二酸化珪素膜のエッチングの制御性と再現性を改善することにある。

【0018】

4

【実施例】次に、本発明の実施例に関わる弗化水素ガスによる二酸化珪素膜のエッチング方法および装置を説明し、本発明の特徴および効果を更に明らかにする。

【0019】図1は本発明の第1の実施例のシステム全体の構成図である。チャンパーに供給されるガスは3種類で、無水弗化水素ガス5と希釈及びキャリア用ガス（例えば窒素ガス）6、そして水蒸気ガス7で各々独立のガス流量制御計1によって流量制御され、エッチングチャンパー2に導入される。水蒸気ガス7は純水槽4の上に、キャリアとなるガス（例えば窒素ガス）7を流すことによって生成される。反応生成ガスおよび余剰ガスはエッチングチャンパーの排気口3より排気される。各供給ガスの流量及び各ガス系のバルブ9の開閉操作などは中央のメインコンピュータ10によって行われる。本発明の1例を示す第1の実施例は以上の従来システムに加えて、新たに各ガス系にそれぞれガス水分測定計11を備えている。水分測定計11のガス接触部を構成している物質によってエッチングチャンパー2に供給されるガスが汚染されることを予防して各水分測定計11は供給ラインと別ラインに設置する。また、排気系に設置される水分測定計11は、実際にエッチング時に無水弗化水素ガス5を流し始めるまでに使用され、エッチング工程が開始された直後に、水分測定計11が弗化水素ガスによって腐食されないように排気ガスはバイパスライン12に切り替わる。

【0020】図2は図1の水蒸気生成槽の拡大断面構造図である。槽全体はポリ・エーテル・エーテル・ケトン製で二重壁13で構成されており、中間槽14は循環水で満たされている。循環水は循環モーター15により循環し、循環途中で石英で覆われたヒーター16により必要に応じて加熱される。循環水は外気の変化に無関係に一定温度に保たれ、その循環水によって内槽の純水17温度およびガス雰囲気温度を一定に保つことができる。

【0021】図3は本発明での外気温度と内槽純水温度（槽内雰囲気温度）の関係を示したものである。比較のために、従来方法の温度制御しない水蒸気生成槽の例を併記しておく。従来、外気温度によって内槽純水温度が変化するものも、温度制御することにより（例えば図3の場合は20℃に設定）外気温度に依存せず常に内槽純水温度を一定に保つことができる。

【0022】ここで実際に、半導体基板刺に形成された二酸化珪素膜のエッチングプロセスシーケンスを考える。本発明の従来技術のどちらもエッチングプロセスは3段階に分かれていて、半導体基板をエッチングチャンパーに挿入した大気成分を除去するためのチャンパー内窒素バージ時間、エッチング時間、そしてエッチングチャンパー内に残存している腐食性の弗化水素ガスを排出させるポストバージ時間に分かれる。従来がプリバージ、エッチング、ポストバージのすべてが時間によって

5

は、エッチング時間はエッチングチャンバーの排気系に取り付けられた水分濃度測定系によってエッチングチャンバー内の水分量つまりは半導体基板上に形成されエッチングの対象である二酸化珪素膜表面上の吸着水分量を計測して、ある一定の水分量を示したときにエッチングが開始されるように、ホストコンピュータに接続・制御する（図1参照）。エッチングは、第1～3式で表したように、無水弗化水素ガスの存在下で、ある量の水分が酸化珪素膜表面に存在あるいは生成された時に開始される。したがって、排気系の水分量がいつも一定の時にエッチングが開始されることは半導体基板間のエッチング特性のばらつきを最小限に抑えることができ、また、良好な再現性が得られる。図4と図5には、実際のエッチングプロセスにおける、排気系に設置した水分濃度の測定例とその時のエッチング特性例を示した。図4、図5において、(a)、(b)、(c)はそれぞれ対応している。図4において、横軸は時間、縦軸は排気系の水分濃度測定系の値（ガスの露点つまりはガスに含まれる水分濃度）を示している。半導体基板をエッチングチャンバーに導入することでエッチングチャンバー内に大気成分が混入し、水分濃度が急激に上がる。その後、窒素パージによってエッチングチャンバー内の水分は再び減少する。エッチングチャンバー周りの大気水分濃度（温度）が変化したり（(a)と(c)）、もともとの二酸化珪素膜表面上に吸着していた水分量が異なっている（(a)と(b)）と、同じ時間パージを行っても、実際に無水弗化水素ガスが導入開始されるときに二酸化珪素膜表面上の水分量は異なってしまう。そのために図5に示すようにエッチングが開始されるまでの時間（遅延時間）が変化して、時間指定されるエッチングにおいてエッチング量が、大きく変化する。ところが、本発明の方法および方法によれば、排気系側の水分濃度が一定つまりは二酸化珪素膜表面上の水分濃度が一定（例えば露点が -8.5°C ）になるまで無水弗化水素ガスの導入はなされないため、常にエッチング開始までの遅延時間が一定（2.4秒）で、従って最終的な二酸化珪素膜のエッチング量のばらつきがなくなる。

【0023】もちろん、様々な製法で形成された二酸化珪素膜に対しても同様な原理によってエッチングの良好な制御性と再現性の達成が可能である。

【0024】また、図6は本発明の第2の実施例で、水蒸気生成槽14において、室温下にある生成槽の出口18からの単管19を出し、その単管を温度一定の冷却物20（例えば、液体窒素や液体酸素など）で冷却する。水蒸気ガスが冷却されることにより室温である程度多量に含まれた水分は、水蒸気ガスが冷却されることにより、ガス中に含まれうる飽和水蒸気圧の低下によって、飽和水蒸気分の水分を残して、すべて液体に変化する。その後、水蒸気ガスを室温に戻すことにより、常に一時冷却温度の飽和水蒸気量の水分を含んだガスが得られ

6

る。この実施例の場合の利点は、ガスに含まれる水分量は、前例のような室温で場合に比べて、微量であり、またそのような微量な水分量の制御が簡単に行われることにある。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、弗化水素ガスを用いた二酸化珪素膜の気相エッチング方法および半導体製造装置として、雰囲気およびガスの水分量を監視し、それに基づいてエッチング工程を制御する計測装置と水蒸気生成装置を有している。

【0026】また、ガス中に水分を一定に含ませるために、温度制御された循環水あるいは冷却源による加熱・冷却（保温）源を備えている。その結果、半導体基板上に形成されている二酸化珪素膜エッチングの半導体基板間のばらつきを抑えることができるほか、良好な再現性を得ることができる。これによって、絶縁性の局所的な劣化の低減、後工程において形成される膜の平坦性の向上が可能となり、上部配線の断線が減少し、デバイスの信頼性構造や製品の歩留まり改善に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例のシステム全体を示す構成図である。

【図2】本発明の第1の実施例における水蒸気生成槽を示す拡大断面構造図である。

【図3】外気温度（室温）の変化に対する水蒸気生成槽の内槽純水温度（槽内雰囲気温度）の関係を示した図である。

【図4】チャンバー開閉パージ時間と二酸化珪素膜表面上に吸着している水分量の関係を示した図である。

【図5】図4に示した状態においてエッチングを行なったときのエッチング特性を示した図である。

【図6】本発明の第2の実施例において水蒸気の生成方法を示した水蒸気生成槽の拡大断面構造図である。

【図7】従来技術の気相エッチングシステム全体を示す構成図である。

【図8】気相エッチングのエッチング特性例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ガス流量制御系
- 2 エッチングチャンバー
- 3 排気口
- 4 水蒸気生成槽
- 5 無水弗化水素ガス
- 6 窒素ガス
- 7 窒素ガス（水蒸気ガス）
- 8 半導体基板
- 9 バルブ
- 10 コンピュータ
- 11 水分測定系
- 12 バイパスライン

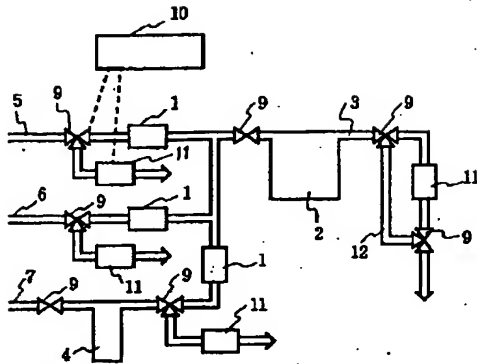
(5)

特開平6-61199

- 13 二重壁
14 循環水
15 モーター
16 ヒーター

7

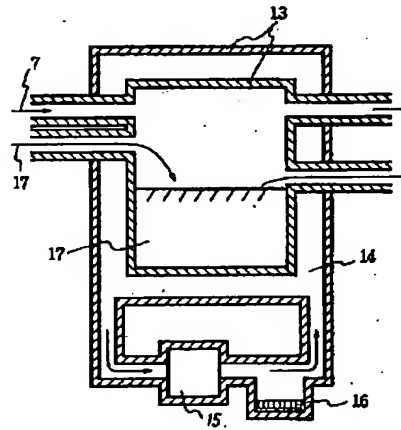
【図1】



- 1: ガス流量制御計 7: 空素ガス(水蒸気ガス)
2: エッチングチャンバー 9: バルブ
3: 排気口 10: コンピュータ
4: 水蒸気生成槽 11: 水分測定計
5: 無水浄化水素ガス 12: バイパスライン
6: 空素ガス

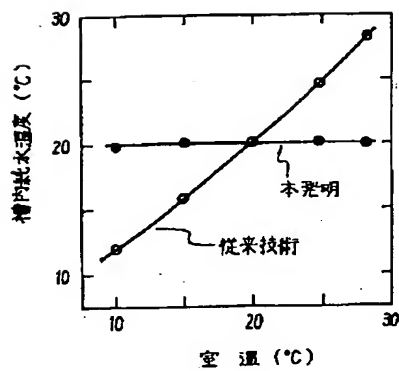
8

【図2】

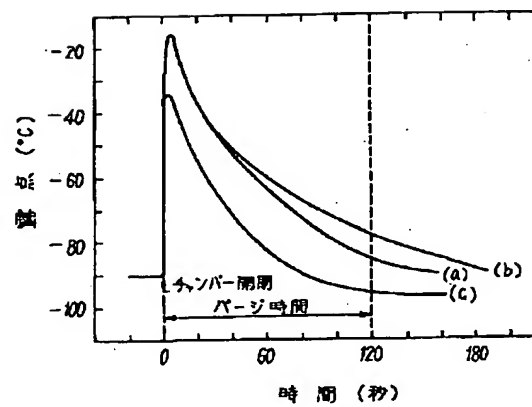


- 13: 二重壁
14: 循環水
15: モーター
16: ヒーター
17: 純水

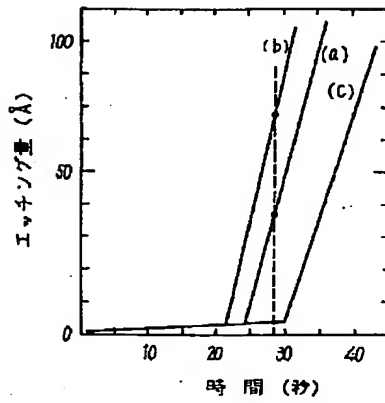
【図3】



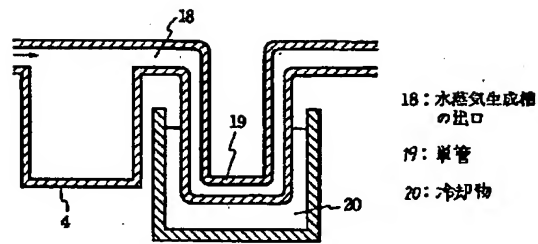
【図4】



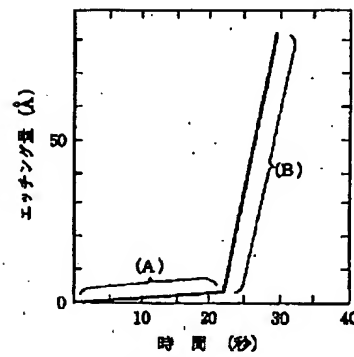
【図5】



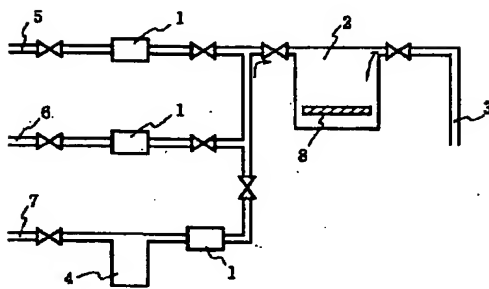
【図6】



【図8】



【図7】



- | | |
|---------------|----------------|
| 1: ガス流量制御計 | 5: 無水弗化水素ガス |
| 2: エッチングチャンバー | 6: 窒素ガス |
| 3: 排気口 | 7: 酸素ガス(水蒸気ガス) |
| 4: 水蒸気生成槽 | 8: 半導体基板 |